Über

die Kondensation von Anisaldehyd

mit einfachen und nitrierten Ketonen.

Über das Diphenyl-p-Tolylcarbinol.

Von

Dr. Adolf Schick.

Über

die Kondensation von Anisaldehyd

mit einfachen und nitrierten Ketonen.

Über das Diphenyl-p-Tolylcarbinol.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Adolf Schick

aus Nekargemünd.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1904

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0020

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimrats Prof. Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe begonnen und im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesen meinen hoch verehrten Lehrern für ihre bereitwillige Unterstützung und das mir stets bewiesene Interesse und Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Unter den Körperklassen der organischen Chemie nimmt die Gruppe der Aldehyde infolge ihrer ausgesprochenen Reaktionsfähigkeit eine hervorragende Stelle ein.

In der mannigfaltigsten Weise wird von der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der die Aldehydgruppe (C — CHO) Additionen und Kondensationen eingeht, Gebrauch gemacht für den synthetischen Aufbau neuer Verbindungen. Hier sei hauptsächlich ihre Eigenschaft hervorgehoben, mit leicht Wasserstoff abgebenden Körpern unter Austritt von Wasser sich zu neuen Verbindungen zu vereinigen.

Diese Reaktion, Kondensation genannt, findet nicht allein zwischen zwei Molekülen von Aldehyden, sondern auch zwischen Aldehyden einerseits, Ketonen, Säuren, Estern, Säureanhydriden, Aminen anderseits statt.

Sie bietet ein um so höheres Interesse, als sie nach neueren Forschungen sehr wahrscheinlich eine bedeutende Rolle im Assimilationsprozeß der Pflanzen

spielt. Es benutzt nicht nur der Chemiker im Laboratorium, sondern auch die Werkstätte der Natur diese Reaktion in eminentem Maßstabe zum Aufbau des Pflanzenkörpers.

Der Prozeß der Kondensation geht in der Regel nicht ohne weiteres vor sich; er wird herbeigeführt durch wasserentziehende Mittel, z. B. Essigsäureanhydrid, Salzsäuregas [1], Zinkchlorid [2], Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid.

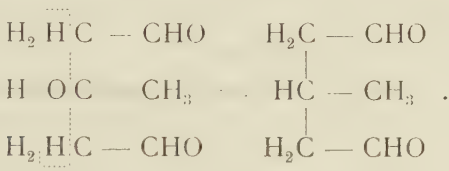
Ferner finden wir noch solche kondensierende Reagentien, bei denen die Art der Beteiligung an dem Kondensationsprozesse noch nicht aufgeklärt ist. Zu diesen gehören verdünnte Natronlauge [3], Natriummethylat, die von Hantzsch für diesen Zweck eingeführten Amine und das Piperidin.

Kekulé [4] kondensierte Acetaldehyd mit konzentrierter Salzsäure, um auf experimentellem Wege die Bindungsweise der Kohlenstoffatome im Benzolkern festzustellen. Bei diesem Prozesse traten aber nicht, wie er hoffte, drei Moleküle, sondern nur zwei in Reaktion, die nach folgender Gleichung verlief:

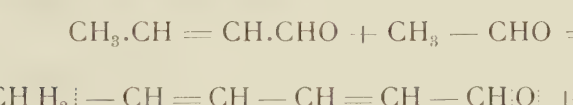
$$\begin{matrix} H\,O\,C-CH_3 \\ H\,H_2\,C-CHO \end{matrix} = \begin{matrix} CH-CH_3 \\ \| \\ CH-CHO \end{matrix} + H_2O \ ,$$

[1] Wurtz, Jahresber. **1872**, 449; Chiozza, Lieb. Ann. **97**, 351.
[2] Bauer, Lieb. Ann. **117**, 141.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 2342; **14**, 2468.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **2**, 365.

während Kekulé die Verwirklichung nachstehender Reaktionsgleichung erwartet hatte :



Anderseits war es nicht unwahrscheinlich, daß aus dem aus zwei Molekülen Aldehyd gebildeten Crotonaldehyd mit einem dritten Molekül Aldehyd Benzol entstehen würde :



Dieser Versuch gelang jedoch nicht ; als kondensierendes Mittel wandte Kekulé Chlorzink an.

Besonderes Interesse, sowohl vom historischen als auch vom praktichen Standpunkte aus, verdient die sogenannte Perkin'sche [1] Reaktion. Dieselbe führte zu einer eleganten Darstellung einer sehr wichtigen Gruppe von Kohlenstoffverbindungen, zu den ungesättigten Säuren. Der Prozeß, der sich hierbei abspielt, wurde jedoch von Perkin [2] falsch gedeutet. Er nahm an, daß die synthetische Darstellung von Cumarin in der Art vor sich ginge, daß

[1] Jahresber. über die Fortschritte der Chemie **1877,** 789, 793.
[2] Lieb. Ann. **146,** 370.

sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Salicylaldehyds der Acetsalicylaldehyd bilde, welcher dann unter Abspaltung von Wasser Cumarin liefere.

Es war Fittig und Jayne[1] vorbehalten, den Chemismus der Perkin'schen Reaktion auf indirektem Wege durch experimentelle Beweise aufzuklären.

Bei der Untersuchung der Kondensation von bernsteinsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Bernsteinsäureanhydrid behufs Gewinnung von Phenylisokrotonsäure erhielten diese Forscher bei niederer Temperatur zuerst ein Zwischenprodukt, die Phenylparakonsäure, deren Zersetzungsprodukt bei höherer Temperatur dann die gewünschte Säure war.

Die Reaktion geht in folgendem Sinne vor sich:

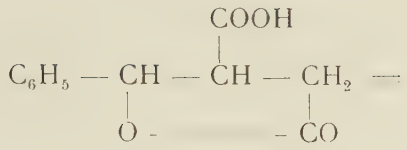
$$C_6H_5 - CHO + CH_2 - CH_2 - COONa =$$

$$C_6H_5 - CH(OH) - \underset{\displaystyle COONa}{\overset{\displaystyle COONa}{CH}} - CH_2 - COONa$$

$$C_6H_5 - CH(OH) - \underset{\displaystyle COONa}{\overset{\displaystyle COONa}{CH}} - CH_2 - COONa + 2\,HCl =$$

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle O \text{ ——— } CO}{\overset{\displaystyle COOH}{CH - CH}} - CH_2 + 2\,NaCl + H_2O$$

[1] Lieb. Ann. **216**, 97.



$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - COOH + CO_2 .$$

Wendet man bei dieser Reaktion statt Bernsteinsäureanhydrid Essigsäureanhydrid an, so müßte nach der Perkin'schen Auffassung die Zimtsäure entstehen. Wie Fittig später nachwies, trat dieser Fall aber nicht ein, sondern es bildete sich als Endprodukt die Phenylisokrotonsäure. Es ist also die Annahme von Perkin, daß die Kondensation zwischen Aldehyd und Säureanhydrid stattfindet, falsch. Das Natriumsalz ist es, das sich mit dem Aldehyd unter Bildung einer Oxysäure kondensiert, die unter dem Einflusse des Wasser entziehenden Säureanhydrids in eine ungesättigte Carbonsäure übergeht.

Auch bei der Kondensation von Aldehyden und Ketonen ist die Erklärung des Reaktionsverlaufes die gleiche, wie bei der Perkin'schen Synthese. Es entstehen Additionsprodukte, die Wasser abspalten und dann in ungesättigte Verbindungen übergehen.

Die erste Synthese in dieser Art war die von Wurtz[1] ausgeführte Darstellung des Aldols oder β-Oxybutyraldehyds aus zwei Molekülen Acetaldehyd unter Anwendung von Salzsäure als Kondensationsmittel. Aus diesem Kondensationsprodukte, dem

[1] Jahresber. **1872,** 449. Ber. d. D. chem. Ges. **14,** 2069.

Aldol, erhält man nach den Untersuchungen Newburg's [1] beim Erhitzen auf 150° unter Wasserabspaltung den ungesättigten Crotonaldehyd, zwei Vorgänge, die durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden :

$$CH_3.CHO + CH_3CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO \quad ,$$

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CHO = CH_3.CH{=}CH.CHO + H_2O.$$

Die analoge Reaktion in der aromatischen Reihe gelang Chiozza [2] durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd. Er erhielt den ungesättigten Zimtaldehyd und nicht den intermediären Oxyaldehyd.

Da hiermit dem Forscher ein neues Feld der Tätigkeit eröffnet worden war, wurden bald außer den Aldehyden noch andere Körper zur Kondensation herangezogen. So kondensierte Claisen [3] Acetaldehyd mit Acetessigester und erhielt eine Verbindung von nachstehender Formel :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CH \\ | \\ C \quad CO - CH_3 \quad . \\ \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Als wasserentziehendes Mittel diente Salzsäuregas. In Gemeinschaft mit Claparède stellte er dann das

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14,** 516.
[2] Lieb. Ann. **97,** 350.
[3] Lieb. Ann. **218,** 170.

Dibenzylidenaceton aus zwei Molekülen Benzaldehyd und einem Molekül Aceton durch Sättigen mit Salzsäuregas dar:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CHO \\ C_6H_5 - CHO \end{matrix} + CH_3.CO.CH_3 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH = CH \\ C_6H_5.CH = CH \end{matrix} > CO + 2\,H_2O \quad ,$$

nachdem Baeyer's [1] Versuche zur Gewinnung dieses Körpers zu keinem Resultat geführt hatten. Bei Anwendung von verdünnter Natronlauge erhielt Claisen [2] das Monobenzylidenaceton, dessen Darstellung folgender Gleichung entspricht:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 =$$

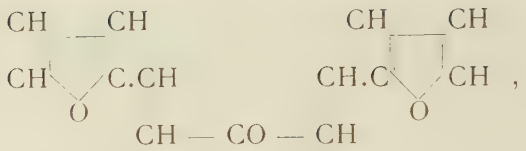
$$C_6H_5.CH = CH.CO.CH_3 + H_2O \quad .$$

Gleichfalls Natronlauge verwandte Schmidt [3] bei der Kondensation von Furfurol mit Acetaldehyd, wobei als Produkte Furfuralaceton,

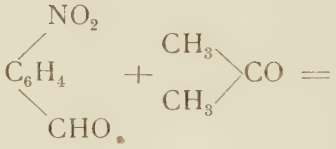
$$\begin{matrix} CH \text{———} CH \\ CH \quad C.CH = CH.CO.CH_3 \\ \quad O \end{matrix} \quad ,$$

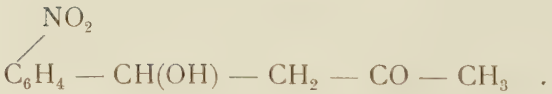
und Difurfuralaceton [4],

[1] Lieb. Ann. Suppl. V, 79.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **14,** 2468.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 2342; **14,** 1459.
[4] Claisen und Ponder, Lieb. Ann. **223,** 137.



erhalten wurden. Später dehnten Baeyer [1] und seine Schüler, sowie Göhring [2] diese Untersuchungen weiter aus. Sie wandten sehr verdünnte Natronlauge bei guter Kühlung als Kondensationsmittel an, und es gelang ihnen, die aus den drei Nitrobenzaldehyden und Aceton entstehenden Oxyketone zu isolieren. Es sind dies aldolartige Produkte, entstanden durch Anlagerung eines Moleküls Aceton an Nitrobenzaldehyd :

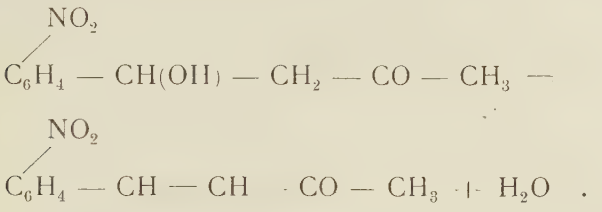




Von diesen drei Oxyketonen hat das aus dem o-Nitrobenzaldehyd und Aceton erhaltene o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon durch seine leichte Überführbarkeit in Indigo ein mehr als theoretisches Interesse wachgerufen. Alle drei Nitrophenylmilch-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **15,** 2856; **16,** 1968 und 2205.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **18,** 371 und 719.

säureketone gehen durch wasserentziehende Mittel in ungesättigte Verbindungen über:



Im experimentellen Teile werde ich über solche Verbindungen näheres berichten, da ein Teil meiner Arbeit zur genaueren Charakterisierung derselben dienen soll.

Von den ausgeführten Versuchen war die Durchführung der Kondensation zwischen Anisaldehyd und o-Nitroacetophenon von besonderem Interesse, da man eventuell zu einer Synthese von Indigo gelangen konnte.

Engler und Emmerling [1] erhielten im Jahre 1870 das Indigoblau in ganz geringer Menge aus dem durch direktes Nitrieren des Acetophenons erhaltenen Nitroacetophenon, indem sie das syrupartige Nitrierungsprodukt, mit Zinkstaub und Natronkalk innig gemischt, vorsichtig destillierten.

Später hat Engler [2] nachgewiesen, daß beim Nitrieren in der Wärme nicht unerhebliche Mengen von dem Orthonitrokörper entstehen. Noch später fanden Engler und Dorand [3] eine neue Form der

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **3**, 885; vergl. auch **28**, 309.
[2] Chemikerztg. **1883**, 1441.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2497.

Synthese des Indigoblau aus o-Nitroacetophenon, indem sie dasselbe mit Benzaldehyd mittels verdünnter Natronlauge kondensierten. Es entstand das Benzylidenorthonitroacetophenon :

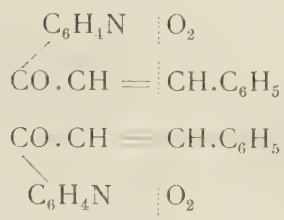
$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.C_6H_4.NO_2 =$$

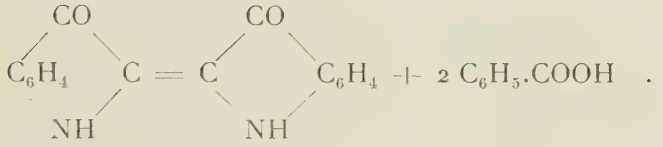
$$C_6H_5.CH = CH.CO.C_6H_4.NO_2 + H_2O \quad .$$

Dasselbe geht, in ätherischer Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, durch Einwirkung des Sonnenlichtes allmählich in Indigo über, und letzterer konnte als solcher mit all seinen Eigenschaften nachgewiesen werden. Diese Indigosynthese beruht auf einem intramolekularen Oxydationsprozeß, wie er bei organischen Verbindungen noch nicht oft beobachtet worden ist.

Durch die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe wird nämlich der Benzylidenrest zu Benzoesäure verbrannt ; der Wasserstoff der zweiten Methingruppe wandert an den Stickstoff, indem sich der so entstandene Rest mit einem weiteren gleichen Atomkomplex zu Indigo verbindet.

Die Reaktion kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden :





Von dem Gedanken ausgehend, daß analog der erwähnten Reaktion aus dem Kondensationsprodukt zwischen Anisaldehyd und o-Nitroacetophenon sich unter Abspaltung von Anissäure ebenfalls Indigo bilden würde, habe ich auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Engler entsprechende Untersuchungen aufgenommen. Gleichzeitig war es von Interesse zu ermitteln, ob die Methoxylgruppe des Anisaldehyds einen ähnlich konservierenden Einfluß auf die Existenzfähigkeit der Aldolprodukte ausüben würde, wie solcher nach den Untersuchungen von Baeyer für die Nitrogruppe in den drei Nitrobenzaldehyden und deren Kondensationsprodukten mit Aceton festgestellt worden war.

Andererseits war in Betracht zu ziehen, wie sich bei der Kondensation zwischen Anisaldehyd und den drei Nitroacetophenonen der saure Charakter der Nitrogruppe geltend machen würde in Bezug auf Bildung von aldolartigen Produkten.

Bevor ich zum experimentellen Teile übergehe, will ich noch kurz den Hauptausgangskörper, den Anisaldehyd erwähnen. Dieser Methyläther des Paraoxybenzaldehyds wurde zuerst im Jahre 1845 von Cahours [1] bei der Oxydation des Anisöls mit verdünnter Salpetersäure, 1856 von Cannizzaro [2] und Bertagnini durch Oxydation des Anisalkohols und in demselben Jahre von Piria [3] durch Destillation des anissauren Calciums mit ameisensaurem Calcium gewonnen.

Das von mir verwandte Produkt stammte aus den chemischen Fabriken von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, und E. Merck, Darmstadt.

[1] Lieb. Ann. **56,** 307.
[2] Lieb. Ann. **98,** 189.
[3] Lieb. Ann. **100,** 105.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Kondensation von Anisaldehyd mit Acetophenon vermittelst Natronlauge.

Die Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon ist von Claisen und Claparède [1] zuerst ausgeführt worden. Sie verläuft im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.CO.CH_3 =$$

$$H_2O + C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_5 \quad .$$

Als Kondensationsmittel hatte das Salzsäuregas gedient. Ganz analog wurde nun die Reaktion zwischen Anisaldehyd und Acetophenon durchgeführt:

6,8 g (1 Mol.) des Aldehyds und 6 g (1 Mol.) des aromatischen Ketons wurden in ungefähr 60 ccm Alkohol gelöst und etwa 20 g zehnprozentige Natronlauge hinzugegeben. Schüttelt man das Gemisch kurze Zeit und setzt etwas Wasser hinzu, so scheidet sich alsbald eine hellgelbe Masse aus, die abgesaugt, zur Entfernung von anhaftender Natronlauge mit Wasser

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 2463.

gut gewaschen und wiederholt umkristallisiert wird. Aus der bei der Kondensation resultierenden Mutterlauge kann noch eine ziemliche Menge gewonnen werden, wenn man sie nach dem Versetzen mit Wasser stark einengt und dann der freiwilligen Verdunstung überläßt. Das Produkt schmilzt bei 77° (aus Ligroin kristallisiert). Es bildet gelbliche Nadeln, die in der Wärme in den organischen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform leicht löslich sind. Es kann auch aus Eisessig kristallisiert erhalten werden. In konzentrierten Säuren, besonders in Schwefelsäure löst es sich unter schöner Rotfärbung auf. Die über Paraffin zur Vertreibung des anhängenden Ligroins getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate :

Angewendet : 0,196 g Substanz.
Erhalten : 0,579 g CO_2 und 0,105 g H_2O.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:
C 80,56	80,67 %
H 5,95	5,88 %.

Diese Zahlen im Verein mit der Entstehungsweise und dem Verhalten der Verbindung charakterisierten sie als das erwartete ungesättigte Keton von der Formel

$$CH_3O.C_6H_4.CH \quad CH — CO — C_6H_5 \quad ,$$

p-Methoxycinnamenyl-Phenylketon.

Kondensation von Anisaldehyd mit Acetophenon in Eisessiglösung mittelst Schwefelsäure.

Dasselbe ungesättigte Keton entsteht, wenn man die Kondensation nicht mit Natronlauge, sondern nach dem Verfahren von Claisen und Claparède [1] mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessiglösung vornimmt.

3 g Anisaldehyd und 3 g Acetophenon löst man zu diesem Zwecke in Eisessig und fügt unter gutem Kühlen, anfangs tropfenweise, konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die Flüssigkeit wird erst rötlich, dann gelbrot und nach dem Zusatz einer größeren Menge von Säure tief rotbraun. Nach längerem Stehen des Gemisches gießt man es in Wasser und extrahiert die Lösung mit Äther. Zur Entfernung der gelösten Säure wird die ätherische Schicht mehrmals mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das bald fest wird, nach dem Umkristallisieren aus Ligroin wieder bei 77° schmilzt und sich auch sonst als identisch mit dem p-Methoxycinnamenyl-Phenylketon erweist. Die Ausbeute bei dieser Art der Kondensation ist eine bedeutend geringere als bei der vorher beschriebenen Ausführung.

Diese Versuche wurden im Jahre 1897 ausgeführt.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 2460.

Das erhaltene Keton war damals noch unbekannt, es ist inzwischen von Pond, Maxwell und Norman[1] kurz beschrieben worden. Auch das von mir erhaltene Dibromid ist von den genannten Autoren dargestellt worden, weitere Derivate nicht.

Anisylidenacetophenondibromid.

Wie zu erwarten, nimmt das Anisylidenacetophenon zwei Bromatome additionell auf:

$$CH_3O - C_6H_4 - CH = CH - CO - C_6H_5 + Br_2 =$$

$$CH_3O - C_6H_4 - CHBr - CHBr - CO - C_6H_5 .$$

2 g des Ketons wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und nach und nach mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom versetzt. Die Lösung wird beim Schütteln zunächst entfärbt, indem sich das Reaktionsgemisch etwas erwärmt, später jedoch verschwindet die Bromfärbung nicht mehr. Nach 4–6 stündigem Stehen im verschlossenen Gefäße wurde die Lösung in eine Schale geschüttet und der Schwefelkohlenstoff durch Verdunsten entfernt. Es blieben gut ausgebildete Kristalle zurück, die durch eine geringe Menge Brom gefärbt waren. Letzteres wurde durch Waschen mit Sodalösung entfernt. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung des Dibromids in zwei Teilen Äther und einem Teil Alkohol erhält man es in sehr gut ausgebildeten, meßbaren Kristallen vom Schmelz-

[1] Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 955-967; vergl. Centrbl. **1899**, II, 1118.

punkt 140–141°. Sie sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Brombestimmung :

Angewendet : 0,1860 g Substanz.
Erhalten : 0,1779 Ag Br (nach Carius).

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2Br_2$:
Br 40,69	40,20 %.

Anisylidenacetophenonhydrazon.

Als Keton muß das Anisylidenacetophenon mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt ein Hydrazon bilden :

$$CH_3O - C_6H_4 - CH = CH - CO - C_6H_5 +$$

$$H_2N - NH - C_6H_5 =$$

$$CH_3O - C_6H_4 - CH = CH - \underset{\underset{N - NH - C_6H_5}{\|}}{C} - C_6H_5 + H_2O .$$

Eine Lösung des Ketons in Eisessig wird mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt, kurze Zeit fast bis zum Sieden erwärmt, stehen gelassen und mit ein wenig Wasser versetzt. Bald kristallisiert ein körniger Niederschlag aus, der mit 50 %-iger Essigsäure und Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird. Es scheiden sich hellgelbe, zu konzentrischen Büscheln vereinigte Nädelchen aus,

die bei 123° schmelzen. Die alkoholische Lösung zeigt eine grünstichig blaue Fluorescenz.

Eine Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat :

0,1480 Substanz ergaben bei
752 mm Barometerstand und einer Temperatur von 15° ein Volumen von 11 ccm Stickstoff.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}ON_2$:
N 8,61	8,53 %

Oxim des Anisylidenacetophenons,

$$CH_3O.C_6H_4 - CH = CH - \overset{\overset{NOH}{\|}}{C} - C_6H_5 \quad .$$

Zu der alkoholischen Lösung von 5 g Anisylidenacetophenon wurden 1,5 g freies Hydroxylamin in wässriger Lösung hinzugegeben. Man erhält letzteres, indem man salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser löst und mit verdünnter Sodalösung neutralisiert. Nach zweistündigem Erhitzen des Gemisches scheidet sich beim Erkalten ein gelblich gefärbter Niederschlag ab, der aus Alkohol in glasglänzenden Blättchen kristallisiert.

Sie schmelzen bei 104–105° unzersetzt und besitzen die Zusammensetzung des erwarteten Oxims.

I. 0,2188 g Substanz gaben
0,6072 g CO_2 und
0,1250 g H_2O.

II. 0,2024 g Substanz gaben
10,4 ccm Stickstoff bei
15° und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$:
	I.	II.	
C	75,68	—	75,88 %
H	6,35	—	5,93 %
N	—	5,69	5,53 %.

Versuch, die Aldolkondensation durchzuführen.

Durch die Versuche von Baeyer und seinen Schülern ist festgestellt worden, daß die Nitrogruppe einen konservierenden Einfluß bei Kondensationen z. B. von Nitro-Benzaldehyden mit Aceton insofern ausübt, als man in den Stand gesetzt ist, das bei der Kondensation auftretende Aldolprodukt zu fassen.

Es war daher nicht ohne Interesse, der Frage näher zu treten, ob auch eine Methoxylgruppe, in verschiedenen Stellungen zur Aldehydgruppe eine gleiche konservierende Wirkung bei der Kondensation mit Acetophenon äußern könnte.

Äquivalente Mengen von Anisaldehyd und Acetophenon wurden in Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen auf — 5° mit einprozentiger Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Nachdem sich bei längerem Stehen nichts abgeschieden hatte,

wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Nach der Entfernung des Äthers restierte ein Öl, welches dem Gemisch der beiden Ausgangskörper ähnlich war. Bei Zusatz von stärkerer Natronlauge ließ es sich in das schon erwähnte Anisylidenacetophenon überführen. Der Versuch, das Aldolprodukt nach folgender Reaktionsgleichung

$$CH_3O.C_6H_4 — CHO + CH_3 — CO — C_6H_5 =$$

$$CH_3O.C_6H_4 — CH(OH) — CH_2 — CO — C_6H_5$$

darzustellen, war also mißlungen.

Kondensation von Anisaldehyd mit Acetophenon zu einem gesättigten Diprodukt.

Ob die Konzentration der Natronlauge auf den Verlauf der Kondensation von Aldehyden mit Ketonen einen Einfluß ausübt, wird in den Arbeiten von Schmidt, Claisen und Ponder nicht erwähnt. Wir erfahren es aber aus den interessanten Abhandlungen über die Reaktion zwischen Aldehyden und Ketonen von St. v. Kostanecki [1].

Beim Kondensieren von Salicylaldehyd mit Aceto-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 240.

phenon mittelst konzentrierter Natronlauge erhielt der genannte Forscher ein 2-Oxybenzaldiacetophenon,

$$HO.C_6H_4 — CH\begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_5\\ CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix}.$$

Es war deshalb auch anzunehmen, daß man aus Anisaldehyd und Acetophenon auch ein gesättigtes Diprodukt erhalten würde.

Zu seiner Darstellung wurden 1, 4 g (1 Mol.) des aromatischen Aldehyds mit 2,4 g (2 Mol.) Acetophenon in Alkohol gelöst, 4 g 45-prozentige Natronlauge hinzugefügt und das Ganze 24 Stunden der Ruhe überlassen. Das Kondensationsgemisch schied, in viel Wasser gegossen, einen gelb gefärbten Körper ab, der nach dem Schmelzpunkte von 77° nicht das gesuchte Diketon, sondern das schon beschriebene Monoprodukt war. Da also auf diesem Wege die Darstellung des Körpers fehlschlug, unternahm ich auf folgende Weise, das Anisylidenacetophenon in ein Diprodukt überzuführen.

12 g des Monoproduktes wurden mit 12 g (1 Mol.) Acetophenon versetzt, das Gemisch in Alkohol aufgelöst und 50 g 30 %-ige Natronlauge hinzugegeben. Da sich sofort wieder das Monoprodukt abschied, also auch dieser indirekte Weg zu keinem Resultate führte, unterstützte ich dieselbe Reaktion durch Wärmezufuhr. Es wurde ungefähr 10 Minuten auf eine Temperatur von 40–50° erhitzt und dabei die

Flüssigkeit tüchtig durchgeschüttelt. Beim Erkalten schied sich ein aus schönen, blendend weißen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der, verschiedene Male aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 95–96° zeigte.

Der Versuch, den gesättigten Körper direkt aus seinen beiden Komponenten durch Erhitzen zu erhalten, führte ebenfalls zu einem günstigen Ergebnisse.

6,8 g Anisaldehyd und 12 g Acetophenon löst man in Alkohol, gibt nach und nach 100 g 30 %-ige Natronlauge hinzu und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade auf ungefähr 60° unter zeitweisem tüchtigen Durchschütteln. Nach zwei Stunden scheidet sich das Diprodukt ab. Um es zu reinigen, löst man es in Alkohol, versetzt mit Wasser bis zur bleibenden schwachen Trübung und erwärmt bis zur klaren Lösung. Schon nach kurzer Zeit kristallisiert das Diketon in Form von Nadeln aus, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Die Vorgänge bei der Bildung des gesuchten Diketons lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

I. $CH_3O.C_6H_4 - CH = CH - CO - C_6H_5$

$+ CH_3 - CO - C_6H_5 =$

$CH_2 - CO - C_6H_5$

$CH_3O.C_6H_4 - CH$

$CH_2 - CO - C_6H_5$.

II. $CH_3O.C_6H_4 - CHO + \begin{matrix} CH_3.CO.C_6H_5 \\ CH_3.CO.C_6H_5 \end{matrix} =$

$$CH_3O.C_6H_4 - CH\begin{matrix} CH_2 - CO - C_6H_5 \\ CH_2 - CO - C_6H_5 \end{matrix} + H_2O .$$

Zur Analyse wurden 0,287 g Substanz angewandt.

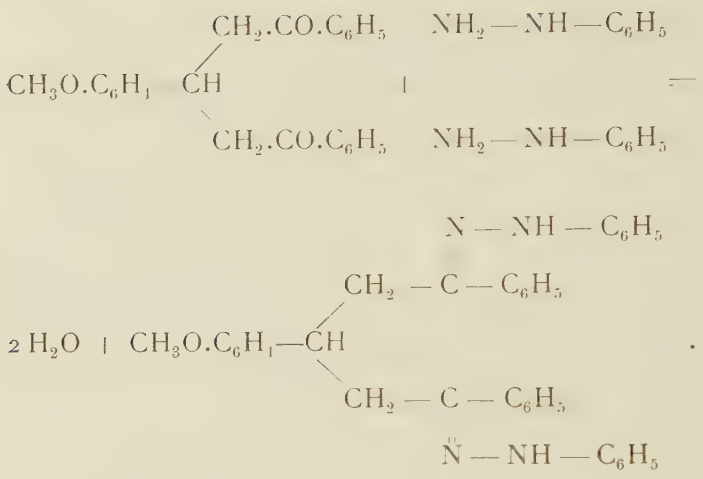
Erhalten : 0,844 g CO_2 und
0,161 g H_2O.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_3$:
C 80,20	80,44 %
H 6,27	6,14 %.

Die Analyse zeigt, daß das erwartete Anisylidendiacetophenon vorliegt.

Anisylidendiacetophenonhydrazon.

Zur näheren Charakterisierung des erhaltenen Kondensationsproduktes wurden das Hydrazon und das Oxim dargestellt. Da zwei CO-Gruppen vorhanden sind, läßt sich die Frage aufwerfen, ob ein Mono- oder Dihydrazon (-Oxim) entstehen wird. Wahrscheinlicher war die Bildung eines Diproduktes, welches auch nach folgender Formel erhalten wurde :



Die Darstellung des Osazons ist die folgende :

Zu einer Lösung von 5 g Anisylidendiacetophenon in Eisessig wurde die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugegeben. Da sich keine Reaktion kund gab, wurde die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Dann erhitzte man bis zum Verschwinden der letzteren und filtrierte. Es schied sich eine gelbliche, kristallinische Masse aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 48° zeigte. Das Hydrazon ist in Wasser unlöslich ; dagegen löslich in siedendem Alkohol und Äther, in kalter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

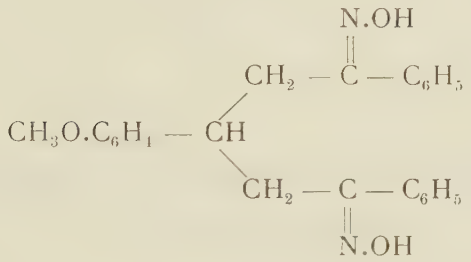
Stickstoffbestimmung :

0,160 g Substanz gaben ein Volumen von 14 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 752 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{36}H_{34}ON_4$:
N 10,23	10,40 %.

Dioxim des Anisylidendiacetophenons.

Die Darstellung des Dioxims von der Formel



geschieht auf die nämliche Art, wie die des Anisylidenacetophenonoxims (vergl. S. 24), nur wird hier das Gemisch 12 Stunden lang gekocht. Das Dioxim kristallisiert aus Alkohol in mikroskopischen, sehr gut ausgebildeten Kristallen von rhomboedrischem Aussehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 155–156°. In der Siedehitze ist das Dioxim leicht löslich in Alkohol, leichter noch in Eisessig, schwerer in Benzol.

0,2365 g Substanz gaben
0,6412 g CO_2 und
0,1352 g H_2O.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3N_2$:
C 73,94	74,23 %
H 6,35	6,18 %.

0,204 g Substanz gaben
14 ccm Stickstoff bei
17° und 715 mm Druk.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3N_2$:
N 7,51	7,22 %

Kondensation von Anisaldehyd mit Aceton zu einem Diprodukte.

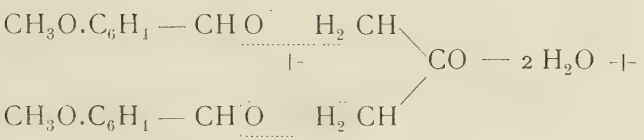
Da das Monoprodukt

$$CH_3O.C_6H_4 - CH = CH - CO - CH_3$$

schon von Einhorn und Grabfield [1] dargestellt wurde (Schmelzpunkt 171°) und die Bildung dieses Körpers leicht von statten ging, so war zu erwarten, daß auch ein Diprodukt zu erlangen sein würde.

Bei der Ausführung der Kondensation folgte ich den Arbeiten von Claisen und Ponder [2] zur Einführung zweier Aldehydreste in das Aceton :

[1] Lieb. Ann. **243**, 362.
[2] Lieb. Ann. **223**, 137.



$CH_3O.C_6H_4.CH=CH—CO—CH=CH.C_6H_4.OCH_3$.

4 g Anisaldehyd und 4 g Aceton wurden in 140 ccm Alkohol gelöst und zunächst 200 ccm Wasser, dann unter guter Kühlung 20 g zehnprozentige Natronlauge hinzugegeben. Beim Schütteln färbt sich die klare Flüssigkeit gelblich ; läßt man sie jetzt in einer Kältemischung über Nacht stehen, so resultiert ein gelber Kristallbrei, der abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen wird. Das Produkt ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Siedehitze löslich und bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, gelbliche, meist zu konzentrischen Aggregaten vereinigte, feine Prismen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 128°. Die schöne rote Farbe, die durch Lösung des Ketons in konzentrierten Säuren hervorgerufen wird, verschwindet wieder auf Zusatz von Wasser.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

I. 0,1500 g Substanz lieferten
0,4245 g CO_2 und
0,0825 g H_2O.

II. 0,1560 g Substanz lieferten
0,4450 g CO_2 und
0,0884 g H_2O.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3$:
	I.	II.	
C	77,18	77,79	77,55 %
H	6,11	6,29	6,12 %.

Oxim des Dianisylidenacetons,

$$CH_3O.C_6H_4.CH=CH-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-CH=CH.C_6H_4.OCH_3 .$$

Die Darstellung ist die nämliche wie die des Anisylidenacetophenonoxims (vergl. S. 24). Man erhält einen weißen, körnigen Körper, der aus Alkohol in mikroskopischen, flachen Prismen kristallisiert. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

Das Oxim zersetzt sich bei 202°.

0,1908 g Substanz gaben
8,2 ccm Stickstoff bei
14° und 719 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_3N$:
N 4,79	4,53 %.

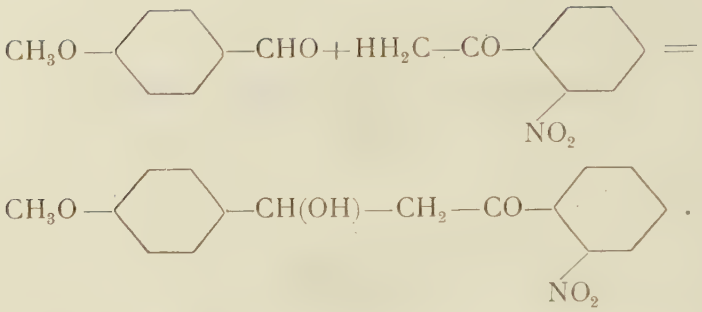
Kondensationen mit nitierten Ketonen.

Anisaldehyd mit o-Nitroacetophenon.

Diese Kondensation hatte den Zweck, folgende zwei Aufgaben zu erfüllen :

Es sollte der Nachweis geführt werden, ob das Kondensationsprodukt von Anisaldehyd und o-Nitroacetophenon, das Anisyliden-o-nitroacetophenon, ähnlich dem aus Benzaldehyd und o-Nitroacetophenon Indigo liefere (vergl. S. 16). Um diesen Versuch zu bewerkstelligen, wurde das erhaltene Anisyliden-o-nitroacetophenon in einem gewöhnlichen Porzellanteller aus Äther umkristallisiert und den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Da sich nach einigen Tagen nicht einmal eine Grünfärbung bemerkbar gemacht hatte, so mußte der Versuch als gescheitert betrachtet werden. Das verschiedene Verhalten des Benzyliden-o-nitroacetophenons und meines Kondensationsproduktes kann wohl am besten durch die nicht gleich starke Tendenz zur Bildung von Benzoesäure und Anissäure erklärt werden.

Die zweite Aufgabe war die, ein Aldolprodukt darzustellen aus Anisaldehyd und o-Nitroacetophenon mittelst einprozentiger Natronlauge :



Ein Gelingen dieses Versuches konnte um so mehr angenommen werden, als eine die Aldolkondensation begünstigende Nitrogruppe vorhanden war. Daß eine Nitrogruppe Einfluß auf die Aldolbildung hat, ist von Baeyer und Drewsen [1] nachgewiesen worden.

Engler und Dorand ergänzten diesen Befund dahin, daß eine Aldolkondensation nur dann eintritt, wenn die *Aldehyd-* und die Nitrogruppe sich an demselben Benzolkern befinden, daß dagegen die Reaktion versagt, wenn Nitro- und *Keton*gruppe demselben Benzolkern angehören.

Da mein Adehyd keine Nitrogruppe besaß, so gelang es mir nicht, ein Aldolprodukt zu bekommen.

Anschließend hieran folgten die Kondensationsversuche mit den anderen nitrierten Ketonen und Anisaldehyd mittelst einprozentiger Natronlauge zur Feststellung, ob damit ein Aldolprodukt zu erhalten wäre.

Äquivalente Mengen von Anisaldehyd und den betreffenden Nitroketonen wurden in Alkohol gelöst

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **15,** 2856.

und einprozentige Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt. Da sich nichts abschied, wurde die Mischung einige Tage in der Kälte stehen gelassen; die jetzt erhaltenen Kristalle erwiesen sich aber bei näherer Untersuchung als das ungesättigte Keton, dessen Darstellung ich weiter unten beschreiben werde.

Ein Oxyketon,

$$CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO.C_6H_4.NO_2 \ ,$$

war nicht isolierbar.

Zur Gewinnung des ungesättigten Orthoproduktes mußte erst der eine Ausgangskörper, das o-Nitroacetophenon, dargestellt werden. Es geschah dies nach der Gevekoht'schen[1] Methode.

Obwohl diese Methode zeitraubend und kostspielig ist und sehr schlechte Ausbeuten liefert, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine bequemere Darstellungsweise ausfindig zu machen. Das o-Nitroacetophenon wurde erhalten, indem o-Nitrobenzoylacetessigester aus o-Nitrobenzoylchlorid und Natracetessigester verseift wurde. Das o-Nitrobenzoylchlorid wurde durch Behandeln der o-Nitrobenzoesäure mit der berechneten Menge von Phosphorpentachlorid dargestellt und das als Nebenprodukt entstehende Phosphoroxychlorid im Vakuum auf einem siedenden Wasserbade abdestilliert.

Ob man einen Kohlensäurestrom zur besseren Entfernung des Phosphoroxychlorids durchleitet oder

[1] Lieb. Ann. **221**, 323.

nicht, hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute des gewünschten Produktes ergeben.

Zur weiteren Ausführung wurde die berechnete Menge von o-Nitrobenzoylchlorid in der doppelten Menge gut getrockneten Äthers gelöst, und mit der molekularen Menge frisch dargestellten Natracetessigesters, der im fünffachen Volumen trockenen Äthers suspendiert war, zusammengebracht. Bei der Darstellung des Esters ist die vollständige Umsetzung des Natriums zu beachten; diese erfordert ein 5–6-stündiges Kochen auf dem Wasserbade. Die Reaktion ist vollendet, wenn der Natracetessigester als dicker Brei die ganze Flüssigkeit erfüllt.

Die Bildung des o-Nitrobenzoylacetessigesters aus Natracetessigester und dem Chlorid geht unter Abscheidung von Kochsalz momentan vor sich; die Reaktion wird durch zweistündiges Erhitzen zu Ende geführt.

Nach dem Abfiltrieren von Chlornatrium wird der Äther verdampft; der o-Nitrobenzoylacetessigester bleibt als dunkelbraunes Öl zurück. Das Öl wird gewogen und je 25 g desselben mit dem fünffachen Volumen einer Mischung von einem Teil englischer Schwefelsäure und zwei Teilen Wasser 10–12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Verseifen des Esters ist mit dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung beendet. Das Produkt der Verseifung stellt ein dunkelbraunes Öl dar, das mit Äther extrahiert wird. Um alle sauren Produkte zu entfernen, wird die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge so lange in einem Scheidetrichter gewaschen,

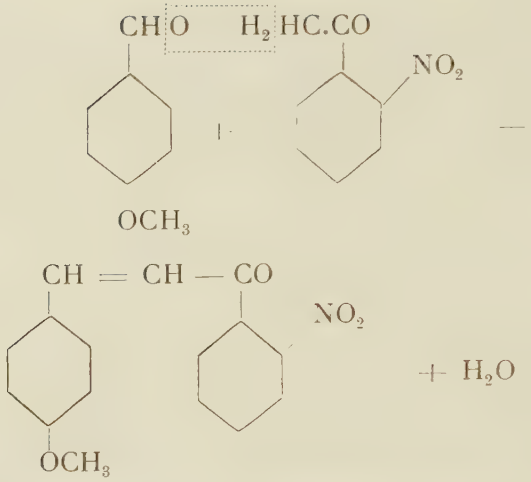
bis die Lösung ganz farblos ist. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt jetzt ein nur noch schwach gefärbtes Öl, das o-Nitroacetophenon, das über Chlorcalcium getrocknet und dann im Vakuum destilliert wird.

Anisyliden-o-nitroacetophenon.

Die molekulare Menge des erhaltenen Ketons wurde mit der molekularen Menge von Anisaldehyd in Alkohol gelöst, die Lösung gut abgekühlt und mit etwas Wasser versetzt. Hierbei darf keine Trübung entstehen; wird eine solche beobachtet, so gibt man Alkohol hinzu bis zum Verschwinden der Trübung. Zu der klaren Flüssigkeit fügt man tropfenweise zehnprozentige Natronlauge und schüttelt kräftig durch. Nach einiger Zeit scheidet sich ein brauner, feinkörniger Niederschlag ab, den man absaugt und verschiedene Male mit verdünntem Alkohol wäscht. Das jetzt heller gefärbte Produkt wird bis zum konstanten Schmelzpunkte aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält dann mikroskopisch feine, blaßgelbe Kristalle vom Schmelzpunkte 95°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Äther, leichter hingegen in siedendem Alkohol und Eisessig.

Zur Verbrennung wurde die Substanz im Vakuum über Ätzkali zur Entfernung des Eisessigs bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

Der Vorgang, nach welchem sich das Produkt bildet, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Analysen dieses Körpers lieferten folgende Resultate :

I. 0,1070 g Substanz gaben
0,2660 g CO_2 und
0,0475 g H_2O.

II. 0,1650 g Substanz gaben
0,4085 g CO_2 und
0,0730 g H_2O.

III. 0,1050 g Substanz gaben
4,6 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 766 mm Barometerstand.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{13}O_4N$:
C	67,79	67,52	—	67,84 %
H	4,93	4,91	—	4,59 %
N	—	—	5,17	4,94 %.

Versuch einer Kondensation von Anisaldehyd und o-Nitroacetophenon zu einem gesättigten Diketon.

Da bei Anwendung von 30–50 % -iger Natronlauge aus Anisaldehyd und dem einfachen Keton ein gesättigtes Produkt entstanden war, so wurde auch eine Paarung von Anisaldehyd mit zwei Molekülen der nitrierten Acetophenone versucht. Der Versuch scheiterte jedoch bei allen drei Isomeren ; wahrscheinlich übt die Nitrogruppe einen hindernden Einfluß aus.

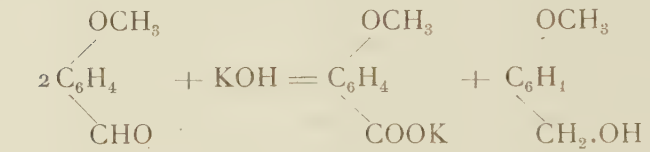
Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen :

$$CH_3O.C_6H_4 - CHO + \begin{matrix} CH_3.CO.C_6H_4.NO_2 \\ CH_3.CO.C_6H_4.NO_2 \end{matrix} =$$

$$CH_3O.C_6H_4 - CH \begin{matrix} CH_2.CO.C_6H_4.NO_2 \\ CH_2.CO.C_6H_4.NO_2 \end{matrix} + H_2O \ .$$

Ein Molekül Anisaldehyd wurde mit 2 Molekülen des nitrierten Acetophenons in 100 g Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 2 Teilen Natronhydrat in 2 Teilen Wasser hinzugefügt. Die Lösung wurde trübe und hierauf braun, auch fand Einwärmung

statt. Nach längerem Stehen schied sich eine tief braune, harzige Masse ab, aus welcher man eine geringe Menge des Monoproduktes isolieren konnte. Säuert man mit Salzsäure an, so fällt ein Niederschlag aus, der auf eine Zersetzung des Kondensationsproduktes schließen läßt. Dieses kann daher rühren, daß sich der Anisaldehyd in der bekannten Weise mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge beim Erhitzen nach folgender Gleichung umsetzt: .



Die Salzsäure hätte also auf anissaures Kalium eingewirkt.

Versuch, ein Hydroxylaminderivat darzustellen.

Hier folgte ich den Mitteilungen von Hans Wislicenus [1].

4–5 g Anisyliden-o-nitroacetophenon wurden in der mindestens zehnfachen Menge gewöhnlichen Äthers gelöst und 15–20 g frisch bereitetes Aluminiumamalgam hinzugefügt. Dieses Reduktionsmittel

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 494. Journ. f. prakt. Chem. **54**, 56.

kann man in kurzer Zeit auf folgende Weise darstellen :

Aluminiumspäne werden mit Natronlauge angeätzt, drei bis fünf Mal mit Wasser gewaschen, hierauf eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid hinzugesetzt, nach wenigen Minuten abgegossen und der Rückstand mehrere Male mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen. Um das Aluminiumamalgam in möglichst reinem Zustande zu erhalten, wiederholt man diese Operationen. Damit die Reduktion, d. h. die Wasserstoffentwicklung nicht zu energisch verläuft, empfiehlt es sich, sie in einem mit Rückflußkühler versehenen geräumigen Kolben, der von außen mit Eis gekühlt wird, vorzunehmen.

Die Reaktion ist beendet, wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr erfolgt, d. h. wenn das Sieden des Äthers aufhört. Zum guten Gelingen dieses Versuches dürfen Wasser und Alkohol nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Der zurückbleibende Aluminiumschlamm wird abgesaugt und mehrmals mit heißem Äther nachgewaschen, da der Schlamm noch reduziertes Produkt enthalten kann.

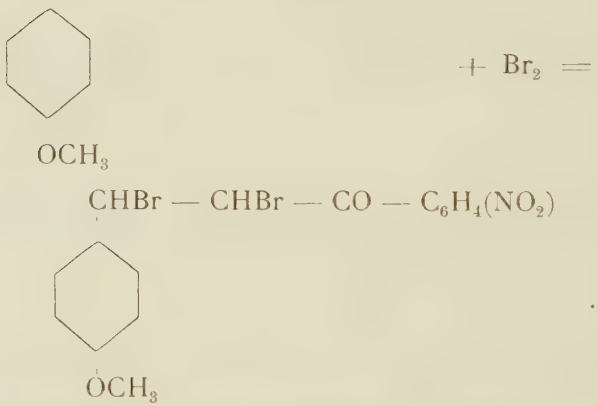
Um sich zu überzeugen, ob Reduktion eingetreten ist, nimmt man von der Ätherlösung eine Probe, verdampft dieselbe auf einem Uhrglas und prüft, ob der Rückstand ammoniakalische Silberlösung reduziert. Hat dieser Versuch ein positives Resultat ergeben, so wird der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und dann die konzentrierte Lösung zur Kristallisation in einem lose verschlossenen Kolben stehen gelassen.

Die erhaltenen Kristalle waren sehr gut ausgebildet, leider zersetzten sie sich aber beim Umkristallisieren zu einem braunen Öle, das nicht weiter zu verarbeiten war.

Hiernach scheint das Kondensationsprodukt allerdings ein Hydroxylaminderivat zu bilden ; dasselbe ist jedoch von sehr unbeständiger Natur.

Bromid des Anisyliden-o-nitroacetophenons.

Das aus dem Kondensationsprodukte entstehende Bromderivat wird bei der Addition von zwei Atomen Brom nach folgender Gleichung erhalten :



Dasselbe bestand aus farblosen Kristallen vom Schmelzpunkte 160°.

Die Darstellung ist folgende :

3 g des ungesättigten Ketons wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und nach und nach mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom versetzt. Das

anfangs eingetragene Brom wird beim Schütteln entfärbt, später jedoch verschwindet die durch das Brom hervorgerufene Färbung nicht mehr. Nach längerem Stehen in einem verschlossenen Kolben wurde die Lösung in eine Schale geschüttet und der Schwefelkohlenstoff durch Abdunsten entfernt.

Das aus Alkohol kristallisierte Dibromid ist ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Benzol.

Die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz führte bei der Brombestimmung zu folgenden Zahlen:

0,1505 g Substanz gaben (nach Carius)
0,1280 g AgBr.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4NBr_2$:
Br 36,14	36,11 %.

Anisyliden-o-nitroacetophenonhydrazon,

$$CH_3O.C_6H_4 - CH = CH - CO - C_6H_4(NO_2)$$
$$+ \; C_6H_5 - NH - NH_2 =$$
$$CH_3O.C_6H_4-CH=CH-C(=N-NH-C_6H_5)-C_6H_4(NO_2) + H_2O .$$

Wie die Entstehung des Dibromids einen Beweis für das Vorhandensein einer doppelten Bindung im Keton ergab, so läßt sich durch die Darstellung des Hydrazons die Anwesenheit der Keton-Gruppe, C — CO — C, beweisen.

Man löst die ungesättigte Verbindung in Alkohol, fügt überschüssiges Phenylhydrazin hinzu und erwärmt kurze Zeit gelinde. Nach dem Erkalten scheiden sich braune Nadeln ab, die noch mit Phenylhydrazin verunreinigt sind. Zur Entfernung des letzteren wurde das Hydrazon mit 50 %-iger Essigsäure und Wasser gewaschen, auf Filtrierpapier abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt dann einen reinen Körper in Form von gelblichen Nadeln. Er schmilzt bei 127°, ist in siedendem Äther leichter löslich als in Alkohol, schwerer in Chloroform und Eisessig; von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird er mit hellgrüner Farbe aufgenommen.

0,158 g Substanz gaben
15 ccm feuchten Stickstoff bei
14° und 758 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3N_3$:
N 11,14	11,26 %.

Anisyliden-o-nitroacetophenonoxim.

Die Bildung eines Oxims aus dem vorliegenden Keton entspricht folgender Gleichung :

$$CH_3O.C_6H_4 - CH = CH - CO - C_6H_4(NO_2)$$
$$+ NH_2.OH$$

$$CH_3O.C_6H_4 - CH = CH - C(N.OH)(C_6H_4(NO_2)) + H_2O .$$

Die Gewinnung des Oxims ist mit größeren Schwierigkeiten verknüpft als die des betreffenden Hydrazons. Zur Darstellung wandte ich eine Lösung von freiem Hydroxylamin an, das durch Zusatz der berechneten Menge von Natriumcarbonat aus seinem salzsauren Salze in Freiheit gesetzt wurde. Auf 2 g des Ketons läßt man einen Überschuß des Hydroxylamins (1,5 g) einwirken und zwar in wässrig-alkoholischer Lösung. Entsteht hierbei eine Trübung, so wird dieselbe durch Zusatz von Alkohol entfernt und die klare Flüssigkeit eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Scheidet sich nach dem Erkalten das Oxim nicht freiwillig ab, so fällt man es mit Wasser. Das Resultat ist jetzt ein Öl, welches aber schon nach kurzer Zeit im Vakuum fest wird. Zur Reinigung wird das erhaltene Derivat verschiedene Male aus Alkohol umkrystallisiert; es besteht aus weißen, undurchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 76°. Dieselben sind in siedendem Alkohol und Äther schwer löslich, leichter dagegen in Benzol und Eisessig.

0,115 g Substanz gaben
9,5 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 758 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2$:
N 9,64	9,39 %.

m-Nitroacetophenon.

Dieses Keton wurde durch Nitrieren von Acetophenon mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 bei — 10° dargestellt. Das durch Eingießen des Nitrierungsgemisches in Eiswasser erhaltene gelblichweiße Rohprodukt bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Prismen, welche zwischen 80° und 81° schmelzen. Diese Darstellung folgt der Engler'schen Vorschrift [1], welche schneller als die von Drewsen gegebene zum Ziele führt, der den aus m-Nitrobenzoesäurechlorid und Natracetessigester gebildeten m-Nitrobenzoylacetessigester (vergl. S. 37) mit Schwefelsäure verseift.

Darstellung des Anisyliden-m-nitroacetophenons

5 g m-Nitroacetophenon wurden in etwa 30 ccm heißem Alkohol gelöst. Dazu wurde zunächst eine alkoholische Lösung von 4,2 g Anisaldehyd, dann unter guter Eiskühlung zehnprozentige Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzugefügt. Letzteres muß sehr vorsichtig und langsam geschehen, da sonst Verharzung eintritt.

Nach und nach stellt sich nun eine Braunfärbung ein. Schüttelt man jetzt tüchtig durch, so scheidet sich ein rotbrauner Körper ab, der abgesaugt, und mit verdünntem Alkohol und Wasser zur Entfernung

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **3**, 885.

der Verunreinigungen ausgewaschen wird. Dieses Metaprodukt kristallisiert aus Benzol in gelblichen, wetzsteinartigen, meist zur Aggregaten vereinigten Formen. In siedendem Benzol ziemlich löslich, schwer in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. Schmelzpunkt 171°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen, die den für das erwartete Anisyliden-m-nitroacetophenon berechneten entsprachen.

I. 0,2045 g Substanz gaben
0,5080 g CO_2 und
0,0810 g H_2O.

II. 0,198 g Substanz gaben
8,6 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 754 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N$:
	I.	II.	
C	67,74	—	67,84 %
H	4,40	—	4,59 %
N	—	5,04 %	4,94 %.

Dibromid des Anisyliden-m-nitroacetophenons,

$CHBr — CHBr - CO — C_6H_4 — OCH_3$

1,4 g Keton wurden in Alkohol gelöst und mit 0,8 g Brom versetzt. Schon nach kurzer Zeit schieden

sich weiße, undurchsichtige Kristalle ab, die zur Reinigung öfters mit kaltem Alkohol gewaschen wurden. Der jetzt zurückbleibende Körper wurde in kochendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten kristallisierte das Dibromid in Form von farblosen, mikroskopischen Tafeln oder flachen Prismen.

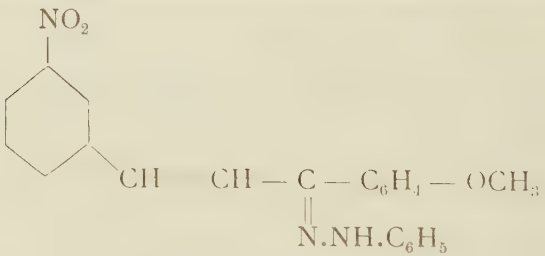
Es schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 147–148°; in siedendem Alkohol ist es schwer, leichter dagegen in siedendem Benzol und Eisessig löslich.

Zur Analyse wurde es verschiedene Male aus Eisessig umkristallisiert und dann zur Entfernung des letzteren über Kali getrocknet.

0,140 g Substanz gaben
0,119 g AgBr.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4NBr_2$:
Br 36,16 %	36,11 %.

Hydrazon des Anisyliden-m-nitroacetophenons,



1 g des Ketons wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit wurde Wasser bis zur schwach bleibenden

Trübung hinzugegeben und einige Minuten gelinde erwärmt.

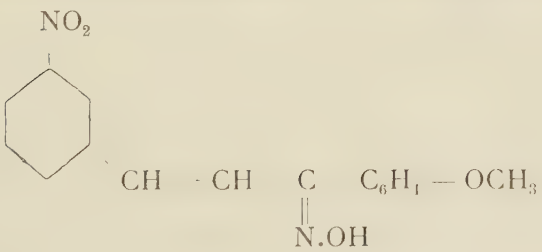
Nach dem Erkalten schieden sich sofort gelbe Kristalle ab, die zum Zwecke der Analyse aus Äther umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 152°.

Die gelben, mikroskopischen Prismen sind in siedendem Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht löslich. Auch bei diesem Hydrazon tritt, wenn es längere Zeit der Luft ausgesetzt wird, Zersetzung ein.

0,130 g Substanz gaben
12,5 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 762 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3O_3$:
N 11,21	11,26 %.

Oxim des Anisyliden-m-nitroacetophenons,



Die Darstellung dieses Oxims unterscheidet sich nur unwesentlich von derjenigen des früher beschriebenen Orthoisomeren (vergl. S. 46).

Man läßt je ein Molekül freies Hydroxylamin auf ein Molekül Anisyliden-m-nitroacetophenon in alko-

holischer Lösung einwirken. Bei einer etwaigen Trübung fügt man Alkohol hinzu. Scheidet sich nach einiger Zeit aus der klaren Flüssigkeit das gesuchte Oxim nicht ab, so fällt man es mit Wasser. Auf letzterem Wege erhielt ich ein graugefärbtes, unreines Produkt.

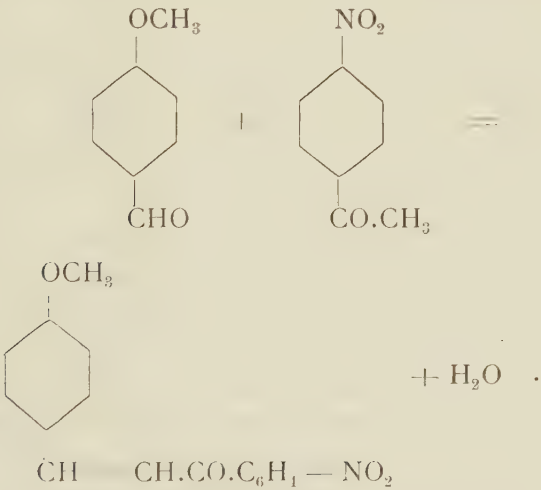
Dasselbe zeigt, verschiedene Male aus Alkohol umkristallisiert, die Form von farblosen, mikroskopischen, feinen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 124–125°. Das Oxim löst sich in siedendem Alkohol, Äther und Eisessig. Zur Analyse wurde es bei 80° getrocknet.

0,104 g Substanz gaben
8,2 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 764 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2$:
N 9,24	9,39 %

Kondensation von Anisaldehyd mit p-Nitroacetophenon.

Zum Schlusse stellte ich noch das Anisyliden-p-nitroacetophenon im Sinne folgender Gleichung dar:



Die Gewinnung des p-Nitroacetophenons[1] ist analog derjenigen des o-Nitroacetophenons (vergl. S. 37). Aus p-Nitrobenzoylchlorid wird mit Natracetessigester der p-Nitrobenzoylacetessigester gebildet, der dann mit Schwefelsäure gespalten wird, wobei das p-Nitroacetophenon, neben p-Nitrobenzoylaceton und p-Nitrobenzoesäure, entsteht. Die Nebenprodukte

[1] Lieb. Ann. d. Chem. **221**, 334.

werden wie bei dem o-Nitroacetophenon entfernt und das rückständige Keton mit Äther extrahiert. Wegen seiner geringen Löslichkeit in Äther muß zum Extrahieren viel mehr Äther als bei dem o-Nitroacetophenon verwandt werden.

Zum Unterschiede von dem Orthoprodukte ist das Paraprodukt fest und wird nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung nach den Angaben von Baeyer und Drewsen aus Schwefelkohlenstoff oder Wasser umkristallisiert.

Kalt gesättigte, alkoholische Lösungen von 5,6 g Anisaldehyd und 6,4 g p-Nitroacetophenon wurden zusammengeschüttet und unter guter Eiskühlung allmählich bis zur stark alkalischen Reaktion mit zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Das Kondensationsgemisch änderte jetzt unter Wärmeentwicklung seine Farbe; es wurde tief dunkelrot. Schüttelte man jetzt längere Zeit, so erhielt man braune Kristalle, die sich am Boden des Gefäßes absetzten. Zur vollständigen Abscheidung läßt man das Kondensationsprodukt über Nacht in einer guten Kältemischung stehen. Das verschiedene Male aus Eisessig umkristallisierte Anisyliden-p-nitroacetophenon hat den Schmelzpunkt 161°. Die feinen, gelben Nadeln des Paraproduktes lösen sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, sowie in kalten konzentrierten Mineralsäuren. Nach dem Trocknen bei 110° wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,200 g Substanz gaben
0,496 g CO_2 und
0,084 g H_2O.

II. 0,210 g Substanz gaben
9,25 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 764 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N$:
	I.	II.	
C	67,63	—	67,84 %
H	4,66	—	4,59 %
N	—	5,18	4,94 %.

Anisyliden-p-nitroacetophenondibromid,

$CHBr — CHBr — CO — C_6H_4 — NO_2$

Zur Bromierung wurde das ungesättigte Keton in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Es schied sich hierauf ein glänzendes, braunes, grobkörniges Produkt ab. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren erhielt ich das Dibromid in Form von braunen, mikroskopischen Kristallen, die den Schmelzpunkt 182° besitzen. Dieselben lösen sich in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

0,173 g Substanz gaben
0,148 g AgBr (nach Carius).

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4NBr_2$:
Br 36,35	36,11 %.

Versuche zur Darstellung des Anisyliden-p-nitroacetophenonhydrazons,

$$\begin{array}{l} CH = CH - C - C_6H_4(NO_2) \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad N - NH - C_6H_5 \end{array}$$

Zur näheren Charakterisierung des Paraproduktes versuchte ich noch, das Hydrazon darzustellen. Ich erhielt jedoch dasselbe nur im unreinen Zustande, und alle Versuche, es durch Kristallisation aus einem Lösungsmittel chemisch rein zu bekommen, scheiterten. Die Darstellung war folgende :

Das Nitroketon wurde in Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit schied sich eine braune, schmierige Masse ab, die leider nicht weiter zu verarbeiten war. Bei Verwendung einer Äther- oder einer Eisessiglösung erhielt ich dieselben Resultate.

Da mir kein weiteres Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, so mußte von weiteren Versuchen zur Reinigung des Hydrazons Abstand genommen werden.

Auch hier scheint sich ein Hydrazon zu bilden, wie bei den anderen Isomeren; dasselbe ist jedoch sehr unbeständig und zersetzt sich beim Umkristallisieren.

Zusammenstellung der erzielten Resultate.

1. Die Kondensation von Anisaldehyd geht sowohl mit einfachen als auch mit nitrierten Ketonen gut von statten und folgt den allgemein gültigen Gesetzen.

2. Das Anisyliden-o-nitroacetophenon wird unter der Einwirkung von Sonnenlicht nicht wie das analoge Benzyliden-o-nitroacetophenon in Indigo verwandelt. Es findet also keine Säureabspaltung statt.

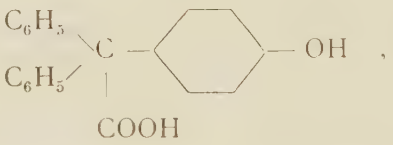
3. Während der Anisaldehyd mit Acetophenon unter Anwendung von 30 %-iger Natronlauge das entsprechende 1.5-Diketon liefert, gelingt es nicht, den aromatischen Aldehyd mit nitrierten Ketonen zu den 1.5-Diketonen zu kondensieren.

4. Die Nitrogruppe, die nicht an den Aldehydkern gebunden ist, hat auf die Aldolbildung keinen Einfluß. Es bilden sich mittelst einprozentiger Natronlauge direkt unter Wasserabspaltung ungesättigte Ketone.

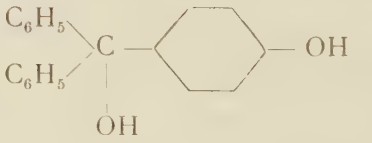
ANHANG.

Über das Diphenyl-p-tolylcarbinol.

Vor kurzem haben Bistrzycki und Herbst [1] gezeigt, daß die p-Oxytriphenylessigsäure,



beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd abspaltet und in p-Oxytriphenylcarbinol,



übergeht.

Für diese Reaktion, welche ganz glatt verläuft, dürfte kaum ein Analogon bekannt sein.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3073.

Wohl ist durch von Pechmann und andere gefunden worden, daß die α-Oxysäuren bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure leicht Kohlenoxyd entwickeln. Jedoch wird dieses nicht für sich allein abgespalten, sondern in Form von Ameisensäure, z. B. bei der Mandelsäure im Sinne der Gleichung:

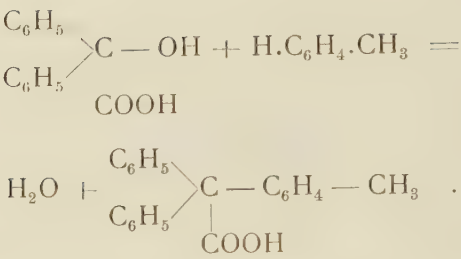
$$\begin{matrix} C_6H_5.CH(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix} = C_6H_5.CHO + H.COOH \quad .$$

Die so entstehende Ameisensäure wird dann weiter in Wasser und Kohlenoxyd zerlegt. Bei der p-Oxytriphenylessigsäure dagegen erfolgt die Abspaltung von Kohlenoxyd direkt — die intermediäre Bildung von Ameisensäure ist hier unmöglich.

Es erschien nun im hohen Grade erwünscht, weitere triarylierte Essigsäuren auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure zu prüfen, um festzustellen ob die merkwürdige Abspaltung von Kohlenoxyd eine allgemeine Reaktion dieser Körperklasse vorstelle.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich entsprechende Versuche mit der Diphenyl-p-tolylessigsäure angestellt, die von Bistrzycki und Wehrbein [1] durch Kondensation von Benzilsäure mit Toluol erhalten worden war:

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3080.



Diphenyl-p-tolylcarbinol.

7 g der bis zum konstanten Schmelzpunkte umkristallisierten Diphenyl-p-tolylessigsäure wurden mit 300–350 ccm destillierter Schwefelsäure übergossen, wobei die erstere allmählich in Lösung ging, indem die Flüssigkeit eine tief rote Farbe annahm.

Zur Beschleunigung der Reaktion kann man auf 30–40° erwärmen. Nach dem Erkalten läßt man die Flüssigkeit in etwa 1,5 Liter abgekühltes Wasser fließen ; eine starke Temperaturerhöhung ist hierbei zu vermeiden. Es scheidet sich dann ein flockiger, rötlicher Niederschlag ab, der filtriert, mit Wasser zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure gut ausgewaschen und auf Ton gestrichen wird.

Kristallisiert man das so erhaltene Rohprodukt, welches in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist, aus Ligroin um, so erhält man dicke, meist zu Aggregaten vereinigte Tafeln, die den Schmelzpunkt 73–74° besitzen.

Die Ausbeute an reinem Produkt war unbefriedigend, weil das Umkristallisieren sehr verlustreich war; 7 g Ausgangsprodukt lieferten mir etwa 1 g reines Carbinol. Später gelang es, die Ausbeute zu verbessern.

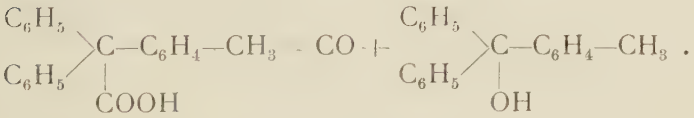
Die über Paraffin und Natronkalk bis zum konstanten Gewicht getrocknete Verbindung lieferte nachstehende Analysenzahlen :

I. 0,2042 g Substanz gaben
0,6576 g Kohlendioxyd und
0,1298 g Wasser.

II. 0,1986 g Substanz gaben
0,6386 g Kohlendioxyd und
0,1226 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
	I.	II.	
C	87,82	87,70	87,60 %
H	7,06	6,86	6,56 %.

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen auf ein Diphenyl-p-tolylcarbinol, dessen Bildung entsprechend der des p-Oxytriphenylcarbinols (vgl. S. 58) erwartet wurde :



Um festzustellen, ob die Kohlenoxydabspaltung eine quantitative wäre, wurde das entwickelte Gas in einem neuen Versuche ohne Verluste aufgefangen und zwar in folgender Art :

An eine Verbrennungsröhre, die mit Natriumbicarbonat gefüllt ist, schließt sich ein kleiner Rundkolben an.

Derselbe enthält die genau abgewogene Menge der Diphenyl-p-tolylessigsäure. Zur Schließung des Kolbenhalses dient ein dreifach durchbohrter Kautschukstopfen, der einen mäßig kleinen Tropftrichter, sowie zwei gebogene Verbindungsröhren trägt; die eine der letzteren führt zu dem schon erwähnten Kohlendioxydentwickler, die andere zu einem gewöhnlichen Stickstoffapparat, der mit analytischer Kalilauge gefüllt ist.

Der Tropftrichter enthält die konzentrierte Schwefelsäure, mit der auch das unten verengte Trichterrohr gefüllt ist. Hat man die Luft, genau wie bei einer Stickstoffbestimmung, vollständig aus dem hermetisch schließenden Apparat verdrängt, so beginnt man mit der Kohlenoxydabspaltung durch sehr langsames, vorsichtiges Eintropfenlassen der Schwefelsäure. Die Entwicklung erfolgt langsam; um sie zu beschleunigen und zu vervollständigen, wird das Kölbchen mehrfach geschüttelt und schwach erwärmt. Ist die Reaktion beendet, was in 3–4 Stunden der Fall ist, so werden durch stärkeres Durchleiten von Kohlendioxyd die letzten Spuren des Kohlenoxyds aus dem Kolben in das Meßrohr gedrängt.

0,688 g Substanz gaben
61,2 ccm Kohlenoxyd bei
21° und 715 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2 - CO$:
CO 9,56	9,27 %.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd verläuft also quantitativ. Das aufgefangene Gas erwies sich als brennbar mit bläulicher Flamme.

Das obige Diphenyl-p-tolylcarbinol ist von Herrn Prof. Dr. Bistrzycki gemeinsam mit Herrn Dr. Gyr weiter untersucht worden.

Lebenslauf.

Am 1. Mai 1874 wurde ich zu Neckargemünd (Großherzogtum Baden) als Sohn des Vermessungsrevisors Wilhelm Schick und seiner Ehegattin Marie, geb. Beuttner, geboren. Den ersten Schulunterricht genoß ich in meinem Geburtsort, dann besuchte ich die höhere Bürgerschule zu Buchen, darauf das Realgymnasium in Karlsruhe. Vom Herbst 1891 an studierte ich an der technischen Hochschule in Karlsruhe Chemie und die verwandten Wissenschaften. Im Jahre 1897—98 genügte ich der Militärpflicht und setzte vom Sommer 1899 an mit längeren Unterbrechungen meine Studien an der Universität Freiburg in der Schweiz fort, wo ich am 7. Dezember 1903 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren: Engler, Bunte, Lehmann, Lindner in Karlsruhe, Bistrzycki, de Girard, Westermaier (†) und Ursprung in Freiburg.

Es gereicht mir zur großen Freude, allen meinen hoch verehrten Lehrern meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.